

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE



**Insulating liquids – Determination of acidity –
Part 3: Test methods for non-mineral insulating oils**

**Liquides isolants – Détermination de l'acidité –
Partie 3: Méthodes d'essai pour les huiles non minérales isolantes**

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62021-3:2014



THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED

Copyright © 2014 IEC, Geneva, Switzerland

All rights reserved. Unless otherwise specified, no part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and microfilm, without permission in writing from either IEC or IEC's member National Committee in the country of the requester. If you have any questions about IEC copyright or have an enquiry about obtaining additional rights to this publication, please contact the address below or your local IEC member National Committee for further information.

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'IEC ou du Comité national de l'IEC du pays du demandeur. Si vous avez des questions sur le copyright de l'IEC ou si vous désirez obtenir des droits supplémentaires sur cette publication, utilisez les coordonnées ci-après ou contactez le Comité national de l'IEC de votre pays de résidence.

IEC Central Office
3, rue de Varembe
CH-1211 Geneva 20
Switzerland

Tel.: +41 22 919 02 11
Fax: +41 22 919 03 00
info@iec.ch
www.iec.ch

About the IEC

The International Electrotechnical Commission (IEC) is the leading global organization that prepares and publishes International Standards for all electrical, electronic and related technologies.

About IEC publications

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC. Please make sure that you have the latest edition, a corrigenda or an amendment might have been published.

IEC Catalogue - webstore.iec.ch/catalogue

The stand-alone application for consulting the entire bibliographical information on IEC International Standards, Technical Specifications, Technical Reports and other documents. Available for PC, Mac OS, Android Tablets and iPad.

IEC publications search - www.iec.ch/searchpub

The advanced search enables to find IEC publications by a variety of criteria (reference number, text, technical committee,...). It also gives information on projects, replaced and withdrawn publications.

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

Stay up to date on all new IEC publications. Just Published details all new publications released. Available online and also once a month by email.

Electropedia - www.electropedia.org

The world's leading online dictionary of electronic and electrical terms containing more than 30 000 terms and definitions in English and French, with equivalent terms in 14 additional languages. Also known as the International Electrotechnical Vocabulary (IEV) online.

IEC Glossary - std.iec.ch/glossary

More than 55 000 electrotechnical terminology entries in English and French extracted from the Terms and Definitions clause of IEC publications issued since 2002. Some entries have been collected from earlier publications of IEC TC 37, 77, 86 and CISPR.

IEC Customer Service Centre - webstore.iec.ch/csc

If you wish to give us your feedback on this publication or need further assistance, please contact the Customer Service Centre: csc@iec.ch.

A propos de l'IEC

La Commission Electrotechnique Internationale (IEC) est la première organisation mondiale qui élabore et publie des Normes internationales pour tout ce qui a trait à l'électricité, à l'électronique et aux technologies apparentées.

A propos des publications IEC

Le contenu technique des publications IEC est constamment revu. Veuillez vous assurer que vous possédez l'édition la plus récente, un corrigendum ou amendement peut avoir été publié.

Catalogue IEC - webstore.iec.ch/catalogue

Application autonome pour consulter tous les renseignements bibliographiques sur les Normes internationales, Spécifications techniques, Rapports techniques et autres documents de l'IEC. Disponible pour PC, Mac OS, tablettes Android et iPad.

Recherche de publications IEC - www.iec.ch/searchpub

La recherche avancée permet de trouver des publications IEC en utilisant différents critères (numéro de référence, texte, comité d'études,...). Elle donne aussi des informations sur les projets et les publications remplacées ou retirées.

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

Restez informé sur les nouvelles publications IEC. Just Published détaille les nouvelles publications parues. Disponible en ligne et aussi une fois par mois par email.

Electropedia - www.electropedia.org

Le premier dictionnaire en ligne de termes électroniques et électriques. Il contient plus de 30 000 termes et définitions en anglais et en français, ainsi que les termes équivalents dans 14 langues additionnelles. Egalement appelé Vocabulaire Electrotechnique International (IEV) en ligne.

Glossaire IEC - std.iec.ch/glossary

Plus de 55 000 entrées terminologiques électrotechniques, en anglais et en français, extraites des articles Termes et Définitions des publications IEC parues depuis 2002. Plus certaines entrées antérieures extraites des publications des CE 37, 77, 86 et CISPR de l'IEC.

Service Clients - webstore.iec.ch/csc

Si vous désirez nous donner des commentaires sur cette publication ou si vous avez des questions contactez-nous: csc@iec.ch.

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE



**Insulating liquids – Determination of acidity –
Part 3: Test methods for non-mineral insulating oils**

**Liquides isolants – Détermination de l'acidité –
Partie 3: Méthodes d'essai pour les huiles non minérales isolantes**

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

COMMISSION
ELECTROTECHNIQUE
INTERNATIONALE

PRICE CODE
CODE PRIX

T

ICS 29.040.10

ISBN 978-2-8322-1404-6

**Warning! Make sure that you obtained this publication from an authorized distributor.
Attention! Veuillez vous assurer que vous avez obtenu cette publication via un distributeur agréé.**

CONTENTS

FOREWORD.....	4
INTRODUCTION.....	6
1 Scope.....	7
2 Normative references	7
3 Terms and definitions	7
4 Method A: Automatic potentiometric titration.....	8
4.1 Principle	8
4.2 Reagents and auxiliary products	8
4.2.1 Reagents	8
4.2.2 Titration reagent	8
4.2.3 Titration solvent.....	8
4.2.4 Potassium hydrogen phthalate, primary standard.....	9
4.2.5 Reference electrode electrolyte	9
4.2.6 Aqueous buffer solutions	9
4.2.7 Glass electrode cleaning solution	9
4.3 Apparatus	9
4.3.1 Potentiometric titration apparatus.....	9
4.3.2 Glass indicator electrode	9
4.3.3 Reference electrode	10
4.3.4 Stirrer	10
4.3.5 Titration vessel	10
4.3.6 Titration stand	10
4.4 Sampling.....	10
4.5 Preparation and maintenance of electrode system	10
4.5.1 Preparation.....	10
4.5.2 Maintenance.....	10
4.6 Calibration	11
4.6.1 Calibration of pH titrimeter.....	11
4.6.2 Settings for the potentiometric instrument.....	11
4.7 Procedure	12
4.7.1 General	12
4.7.2 Standardization of alcoholic potassium hydroxide solution	12
4.7.3 Blank titration	13
4.7.4 Sample titration	13
4.8 Calculation of result	14
4.9 Precision.....	14
4.9.1 Repeatability	14
4.9.2 Reproducibility.....	14
4.10 Report.....	15
5 Method B: Colourimetric titration.....	15
5.1 Principle	15
5.2 Reagents	15
5.2.1 General	15
5.2.2 Titration reagent	15
5.2.3 Titration solvent.....	16
5.2.4 Potassium hydrogen phthalate, primary standard.....	16

5.2.5	Standard hydrochloric acid solution	16
5.2.6	Alkali blue 6B indicator solution	16
5.2.7	Cobalt nitrate solution	16
5.3	Apparatus	16
5.3.1	Titration vessel	16
5.3.2	Stirrer	16
5.3.3	Burette	16
5.4	Sampling	16
5.5	Procedure	17
5.5.1	General	17
5.5.2	Standardization of alcoholic potassium hydroxide solution	17
5.5.3	Blank titration	17
5.5.4	Sample titration	18
5.6	Calculation of result	18
5.7	Precision	18
5.7.1	Repeatability	18
5.7.2	Reproducibility	19
5.8	Report	19
Annex A (informative) Determination of acidity in non-mineral electrical insulating oils by photometric titration		20
A.1	Principle	20
A.2	Reagents and solvents	20
A.3	Preparation of titration solutions and solvents	20
A.3.1	Potassium hydroxide alcoholic solution (0,01 mol/l)	20
A.3.2	Potassium hydrogen phthalate solution (0,01 mol/l)	20
A.3.3	Titration solvent	21
A.4	Apparatus	21
A.4.1	Volumetric titrator	21
A.4.2	Titration vessel	21
A.4.3	Titration stand	21
A.4.4	Stirrer	21
A.4.5	Recorder/printer	21
A.4.6	Photometric sensor	21
A.5	Sampling	22
A.6	Procedure	22
A.6.1	Preparation and maintenance of the titration system	22
A.6.2	Determination of acidity of the titration solvent (blank titration)	22
A.6.3	Determination of molarity of the potassium hydroxide alcoholic solution (0,01 mol/l)	22
A.6.4	Titration of soluble acidity in the oil sample	23
A.7	Calculation of result	23
A.8	Report	23
Figure 1 – Potentiometric titration curve		12
Figure A.1 – Molecular structure of para-naphtholbenzein indicator in a) acidic media and b) basic media		24
Figure A.2 – UV spectra of para-naphtholbenzein indicator in toluene/2-propanol/water solution in acidic media (curve a) and basic media (curve b)		24

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

INSULATING LIQUIDS – DETERMINATION OF ACIDITY –**Part 3: Test methods for non-mineral insulating oils****FOREWORD**

- 1) The International Electrotechnical Commission (IEC) is a worldwide organization for standardization comprising all national electrotechnical committees (IEC National Committees). The object of IEC is to promote international co-operation on all questions concerning standardization in the electrical and electronic fields. To this end and in addition to other activities, IEC publishes International Standards, Technical Specifications, Technical Reports, Publicly Available Specifications (PAS) and Guides (hereafter referred to as "IEC Publication(s)"). Their preparation is entrusted to technical committees; any IEC National Committee interested in the subject dealt with may participate in this preparatory work. International, governmental and non-governmental organizations liaising with the IEC also participate in this preparation. IEC collaborates closely with the International Organization for Standardization (ISO) in accordance with conditions determined by agreement between the two organizations.
- 2) The formal decisions or agreements of IEC on technical matters express, as nearly as possible, an international consensus of opinion on the relevant subjects since each technical committee has representation from all interested IEC National Committees.
- 3) IEC Publications have the form of recommendations for international use and are accepted by IEC National Committees in that sense. While all reasonable efforts are made to ensure that the technical content of IEC Publications is accurate, IEC cannot be held responsible for the way in which they are used or for any misinterpretation by any end user.
- 4) In order to promote international uniformity, IEC National Committees undertake to apply IEC Publications transparently to the maximum extent possible in their national and regional publications. Any divergence between any IEC Publication and the corresponding national or regional publication shall be clearly indicated in the latter.
- 5) IEC itself does not provide any attestation of conformity. Independent certification bodies provide conformity assessment services and, in some areas, access to IEC marks of conformity. IEC is not responsible for any services carried out by independent certification bodies.
- 6) All users should ensure that they have the latest edition of this publication.
- 7) No liability shall attach to IEC or its directors, employees, servants or agents including individual experts and members of its technical committees and IEC National Committees for any personal injury, property damage or other damage of any nature whatsoever, whether direct or indirect, or for costs (including legal fees) and expenses arising out of the publication, use of, or reliance upon, this IEC Publication or any other IEC Publications.
- 8) Attention is drawn to the Normative references cited in this publication. Use of the referenced publications is indispensable for the correct application of this publication.
- 9) Attention is drawn to the possibility that some of the elements of this IEC Publication may be the subject of patent rights. IEC shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

International Standard IEC 62021-3 has been prepared by IEC technical committee 10: Fluids for electrotechnical applications.

The text of this standard is based on the following documents:

FDIS	Report on voting
10/936/FDIS	10/942/RVD

Full information on the voting for the approval of this standard can be found in the report on voting indicated in the above table.

This publication has been drafted in accordance with the ISO/IEC Directives, Part 2.

A list of all parts in the IEC 62021 series, published under the general title *Insulating liquids – Determination of acidity*, can be found on the IEC website.

The committee has decided that the contents of this publication will remain unchanged until the stability date indicated on the IEC web site under "<http://webstore.iec.ch>" in the data related to the specific publication. At this date, the publication will be

- reconfirmed,
- withdrawn,
- replaced by a revised edition, or
- amended.

IMPORTANT – The “colour inside” logo on the cover page of this publication indicates that it contains colours which are considered to be useful for the correct understanding of its contents. Users should therefore print this publication using a colour printer.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62021-3:2014

INTRODUCTION

Health and safety

This International Standard does not purport to address all the safety problems associated with its use. It is the responsibility of the user of the standard to establish appropriate health and safety practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.

The insulating liquids which are the subject of this standard should be handled with due regard to personal hygiene. Direct contact with the eyes may cause slight irritation. In the case of eye contact, irrigation with copious quantities of clean running water should be carried out and medical advice sought.

Some of the procedures referenced in this standard involve the use of processes that could lead to a hazardous situation. Attention is drawn to the relevant standard for guidance.

Environment

This standard involves non-mineral insulating oils, chemicals, used sample containers and fluid-contaminated solids. The disposal of these items should be carried out according to local regulations with regard to their impact on the environment. Every precaution should be taken to prevent the release into the environment of these oils.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62021-3:2014

INSULATING LIQUIDS – DETERMINATION OF ACIDITY –

Part 3: Test methods for non-mineral insulating oils

1 Scope

This part of IEC 62021 describes two procedures for the determination of the acidity of unused and used electrical non-mineral insulating oils. Method A is potentiometric titration and Method B is colourimetric titration.

NOTE 1 In unused and used non-mineral insulating oils, the constituents that may be considered to have acidic characteristics include organic acids, phenolic compounds, some oxidation products, resins, organometallic salts and additives.

The method may be used to indicate relative changes that occur in non-mineral insulating oil during use under oxidizing conditions regardless of the colour or other properties of the resulting non-mineral oil.

The acidity can be used in the quality control of unused non-mineral insulating oil.

As a variety of oxidation products present in used non-mineral insulating oil contribute to acidity and these products vary widely in their corrosion properties, the test cannot be used to predict corrosiveness of non-mineral insulating oil under service conditions.

NOTE 2 The acidity results obtained by potentiometric test method may or may not be numerically the same as those obtained by colourimetric methods, but they are generally of the same magnitude.

2 Normative references

The following documents, in whole or in part, are normatively referenced in this document and are indispensable for its application. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

IEC 60475, *Method of sampling insulating liquids*

ISO 5725 (all parts), *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results*

ISO 6619, *Petroleum products and lubricants – Neutralization number – Potentiometric titration method*

3 Terms and definitions

For the purposes of this document, the following terms and definitions apply.

3.1 acidity

quantity of base, expressed in milligrams of potassium hydroxide per gram of sample, required to titrate potentiometrically or colourimetrically a test portion in a specified solvent to the end point

3.2

non-mineral insulating oil

insulating liquid, not derived from petroleum crudes

3.3

unused oil

non-mineral insulating oil that has not been used in, or been in contact with, electrical equipment

4 Method A: Automatic potentiometric titration

4.1 Principle

Any acid-base titration may be conducted potentiometrically. The test portion of the insulating fluid is dissolved in solvent and titrated potentiometrically with alcoholic potassium hydroxide using a glass-indicating electrode and a reference electrode. The potential difference (which can be expressed as pH after calibration) is measured after the successive addition of known increments of alcoholic potassium hydroxide.

Where a strong point of inflection is detected from the first derivative of the titration curve, this should be used as the end point. If only a weak inflection point is present, the potential difference corresponding to pH of 11,5 has been found more reproducible and less instrument-dependent.

4.2 Reagents and auxiliary products

4.2.1 Reagents

Only reagents of recognized analytical grade and de-ionized water or water of equivalent purity shall be used.

4.2.2 Titration reagent

Standard alcoholic solution between 0,01 mol/l and 0,05 mol/l potassium hydroxide (KOH).

EXAMPLE Preparation of 0,01 mol/l potassium hydroxide in 2-propanol.

Add 0,6 g of potassium hydroxide to 1 000 ml $\pm$ 10 ml of 2-propanol. Boil gently for 10 min to effect solution. Cool and stopper the flask.

Allow the solution to stand in the dark for 2 days and then filter the supernatant liquid through a 5 μ m membrane filter. Store in a suitable amber glass bottle.

The concentration of this solution is approximately 0,01 mol/l and shall be standardized as described in 4.7.2.

Store in such a manner that the solution is protected from atmospheric carbon dioxide by means of a guard tube containing soda-lime absorbent and in such a way that it does not come into contact with cork, rubber or saponifiable stopcock grease.

Commercial alcoholic potassium hydroxide solution may be used, if necessary diluting to 0,01 mol/l with 2-propanol. This shall be standardized as described in 4.7.2.

NOTE 1 For oils with high acidity, which may give an extended titration time, it may be helpful to carry out a pre-test using 0,1 mol/l potassium hydroxide titrant to determine a suitable titrant concentration.

NOTE 2 For periodic tests on equipment in service, faster titration may be achieved by the use of 0,05 or 0,1 mol/l potassium hydroxide by agreement between the laboratory and the equipment owner, although this may result in poorer precision and detection limit.

4.2.3 Titration solvent

The titration solvent is as follows:

– 2-propanol (isopropanol, IPA), pure.

2-propanol is the preferred solvent. It should be noted that the use of other solvents might change the dissociation potential and thus the neutralisation point.

4.2.4 Potassium hydrogen phthalate, primary standard

This should be dried before use for 2 h at 105 °C.

A 0,1 mol/l solution of hydrochloric acid in de-ionized water, prepared as in ISO 6619, may be used. Other acids may be used, e.g. benzoic acid, provided they are certified against a primary standard.

4.2.5 Reference electrode electrolyte

Prepare a solution of potassium chloride in de-ionized water, or lithium chloride in ethanol, at the concentration recommended by the electrode manufacturer. Commercially available solutions may be used where available.

4.2.6 Aqueous buffer solutions

Buffer solutions of suitable pH for calibration of electrodes, for example, pH 4, pH 7 and pH 11 or close to pH 12.

4.2.7 Glass electrode cleaning solution

Weigh 8 g of ammonium peroxydisulfate into a glass beaker. Carefully add 100 ml of 98 % sulphuric acid and gently stir. Before use, the solution should be left overnight for the solid to dissolve completely.

WARNING Ammonium peroxydisulfate is a strong oxidizing agent. Sulphuric acid is a strong corrosive agent. Handle carefully.

Commercially available cleaning solutions as recommended by the electrode manufacturer may be used.

4.3 Apparatus

4.3.1 Potentiometric titration apparatus

An automatic pH titrimeter or an instrument for a potentiometric titration capable of titrating to a fixed end-point using either variable or fixed titrant increments.

The instrument shall be protected from stray electrical fields so that no change of the reading is produced by touching any part of the system with a grounded lead.

An automatic burette with a dispensing accuracy of $\pm 0,005$ ml or better is required.

A reservoir for the titrating solution. It should be fitted with a guard tube containing soda lime or other carbon dioxide absorbing material.

4.3.2 Glass indicator electrode

A glass electrode specifically designed for non-aqueous titrations is recommended.

The electrode shall be connected to the potentiometer by means of a suitably screened cable such that the resistance between the screening and the entire length of the electrical connection is greater than 50 000 M Ω .

4.3.3 Reference electrode

The electrode shall be made of glass and shall be reserved for non-aqueous titrations.

Certain alternative electrode-electrolyte combinations have been found to give satisfactory results, although the precision using these alternatives has not been determined. Combined electrodes may be used provided they otherwise conform to this standard and have at least a similar speed of response.

4.3.4 Stirrer

The stirrer should have a variable speed and be fitted with a propeller, paddle or magnetic bar of chemically inert surface material. It shall be electrically grounded to avoid any change in the meter reading during the course of the titration.

4.3.5 Titration vessel

This should be as small as possible, sufficient to contain the solvent, sample, stirrer and electrodes and be inert to the reagents. Glass vessels are preferred to prevent build-up of electrostatic charge.

4.3.6 Titration stand

This should comprise a suitable stand to support the beaker, electrodes, stirrer and burette.

4.4 Sampling

Samples shall be taken following the procedure given in IEC 60475.

Ensure that the test portion is representative by thoroughly mixing, as any sediment present may be acidic or have adsorbed acidic material from the liquid phase.

4.5 Preparation and maintenance of electrode system

4.5.1 Preparation

Although electrodes are not particularly fragile, they should be handled carefully at all times.

Rinse the electrodes with 2-propanol and finally with de-ionized water.

Following each titration immerse the electrodes in de-ionized water to remove any surplus electrolyte adhering to the outside of the electrode and allow excess water to drain off. The immersion time should be sufficient to prevent any memory effects on subsequent titrations.

When in use, any plug that is present on the reference electrode should be removed and the electrolyte level in the electrode kept above that of liquid in the titration vessel to prevent entry of contaminants into the electrode.

4.5.2 Maintenance

4.5.2.1 Glass electrode

Clean the electrode weekly by immersing the tip in 0,1 mol/l hydrochloric acid for 12 h followed by washing with de-ionized water. If more aggressive cleaning is required, immerse the electrode tip in cleaning solution (see 4.2.7) for 5 min and follow this by thorough washing with de-ionized water. This treatment should be carried out on a monthly basis when the electrode is in regular use.

When not in use, immerse the lower half of the electrode in de-ionized water. Do not allow the electrode to dry out. If this occurs it may be possible to reactivate by immersing in cleaning solution (see 4.2.7) as detailed above.

4.5.2.2 Reference electrode

Drain and fill the electrode with electrolyte solution (see 4.2.5) according to the manufacturer's recommendations. When using the sleeve-type electrode, carefully remove the ground-glass sleeve and thoroughly wipe both ground-glass sleeve surfaces. Replace the sleeve loosely and allow a few drops of electrolyte to drain through to flush the ground-glass joint and to wet the ground surfaces thoroughly with electrolyte. Set the sleeve in place and refill with electrolyte (see 4.2.5).

When not in use, immerse the electrode in electrolyte (see 4.2.5) keeping the level of the electrolyte in the electrode above that of the immersion fluid level. The filling apertures should be covered during storage.

The electrode should be cleaned as necessary (at least weekly) by flushing with de-ionized water.

4.6 Calibration

4.6.1 Calibration of pH titrimeter

Determine the pH reading for the buffer solutions (see 4.2.6) on a daily basis. The value of the titration end-point of pH 11,5 is then extrapolated and shall be entered into the instrumental programme.

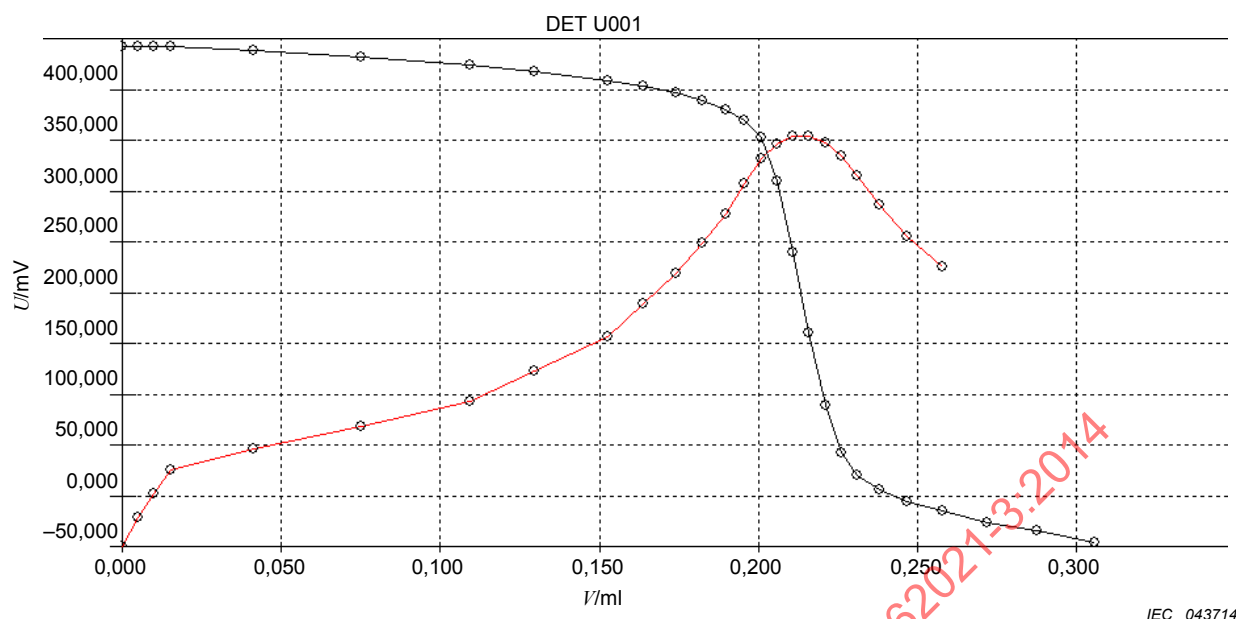
The linearity and slope of the potentiometric titrator over the pH range 4 to 11 should comply with the electrode manufacturer's tolerances.

Temperature correction shall be applied.

Owing to the significant effect of temperature on the pH of the buffer solutions (see 4.2.6), it is desirable to keep the temperature as close to the buffer manufacturer's calibration temperature as possible.

4.6.2 Settings for the potentiometric instrument

Set a potential for an end point titration (usually between -50 mV and -100 mV), which allows the recording of the whole titration curve. For this purpose, use the titration procedure as described in 4.7.3 with the addition of $100\text{ }\mu\text{l}$ of $0,1$ mol/l hydrochloric acid (see 4.2.4). See Figure 1.



Key

Black dotted line first derivative
Red dotted line exact volume of titrant added (ml).

Figure 1 – Potentiometric titration curve

Most instruments calculate automatically the first derivative of the potential titration curve and the exact volume of titrant added.

4.7 Procedure

4.7.1 General

Set up the apparatus in accordance with the manufacturer's instructions.

Rinse and fill the burette with an alcoholic solution of potassium hydroxide between 0,01 mol/l and 0,05 mol/l (see 4.2.2).

Standardize the 0,01 mol/l or 0,05 mol/l alcoholic potassium hydroxide solution at least every two weeks against potassium hydrogen phthalate (see 4.7.2).

Carry out a blank titration on the solvent (see 4.7.3) each day and after changing to a fresh batch of solvent.

Prepare and titrate a sample of the non-mineral insulating oil against alcoholic potassium hydroxide (see 4.7.4).

4.7.2 Standardization of alcoholic potassium hydroxide solution

Standardize the alcoholic potassium hydroxide solution potentiometrically against 0,1 g to 0,16 g of the potassium hydrogen phthalate, weighed to an accuracy of 0,0002 g and dissolved in approximately 100 ml of carbon dioxide free water.

Depending on the capacity of the titration vessel, the amount of potassium hydrogen phthalate may need to be less than 0,1 g, with a smaller volume of water used to dissolve it. The volume of water shall be enough to dissolve the phthalate and to ensure the complete immersion of the electrode bulb.

Calculate the molarity to the nearest 0,0005, expressed as mol/l, using the following formula.

$$\text{Molarity} = \frac{1000 \times m \times p}{204,23 \times V} \quad (1)$$

where

m is the mass of potassium hydrogen phthalate in g;

p is the purity of potassium hydrogen phthalate;

204,23 is the molecular weight of potassium hydrogen phthalate, in g/mol;

V is the volume of alcoholic KOH solution (see 4.2.2) used to titrate the solution, in ml.

Alternatively, standard 0,1 mol/l acid may be used to standardize the alcoholic KOH (see 4.2.4).

$$\text{Molarity} = \frac{V_A \times M_A}{V_B} \quad (2)$$

where

V_A is the volume of 0,1 mol/l standard hydrochloric acid used to titrate the solution, in ml;

M_A is the molarity of the standard hydrochloric acid in mol/l;

V_B is the volume of potassium hydroxide solution, in ml.

4.7.3 Blank titration

Perform a blank titration in duplicate as in 4.7.4, on 20 ml $\pm$ 0,1 ml of the solvent (see 4.2.3) daily and after changing to a fresh batch of solvent.

Blank titrations shall be continued until two consecutive titrations differ by no more than 0,005 ml, based on 20 ml of solvent and the mean of these is calculated as V_0 (see 4.8).

Where a higher solvent volume than 20 ml is required because of apparatus constraints, the same volume of solvent shall be used for the sample titration.

High values may arise from carbon dioxide absorption or inherent 2-propanol acidity. If the blank value is greater than 0,06 ml (based on 20 ml of solvent), steps shall be taken to remove the cause of the high values.

4.7.4 Sample titration

Prepare the sample for titration as described in 4.4 and weigh 5 g $\pm$ 0,1 g of the non-mineral insulating oil to the nearest 0,01 g into the titration vessel. Add 20 ml $\pm$ 0,1 ml of titration solvent (see 4.2.3).

The amount of solvent added may depend on the testing device used, the volume and shape of vessel, etc. Add an amount of titration solvent sufficient to ensure the complete immersion of electrode's bulb.

Place the titration vessel on the titration stand and stir the solution until the sample has dissolved and the pH reading is constant, taking care to limit the speed of stirring to avoid spattering and/or stirring air into the solution.

Carry out the titration with a solution between 0,01 mol/l and 0,05 mol/l potassium hydroxide, following the instrument manufacturer's recommendations, to an end-point of pH 11,5 or to the determined end-point potential (see 4.6.2).

NOTE Dynamic titrant addition is preferred to reduce the overall analysis time.

If the titration time exceeds 15 min, it may be necessary to prevent carbon dioxide absorption by blanketing the solution with nitrogen.

On completion of the titration, record the burette reading V_1 (see 4.8) at the pH reading of 10 or determine the value of the first derivative of the potentiometric titration curve (see Figure 1).

Rinse the electrodes and burette tip with titration solvent (see 4.2.3). Re-hydrate the glass electrode by immersing the bulb in de-ionized water (see 4.5.1) and allow excess water to drain off. Where oxidized oil is analysed, the electrode should be immersed in de-ionized water containing a few drops of hydrochloric acid, followed by rinsing in de-ionized water.

If further titrations are not to be carried out immediately, the electrodes shall be stored in the de-ionized water.

4.8 Calculation of result

Calculate the acidity to the nearest 0,01, expressed as mg KOH/g of oil using the following formula:

$$\text{Acidity} = \frac{(V_1 - V_0) \times M \times 56,1}{m} \quad (3)$$

where

V_1 is the volume of alcoholic KOH solution (see 4.2.2) used to titrate the test portion, in ml;

V_0 is the volume of alcoholic KOH solution (see 4.2.2) used for blank titration, in ml;

M is the molarity of alcoholic KOH solution (see 4.2.2), in mol/l;

56,1 is the molecular weight of potassium hydroxide, in g/mol;

m is the mass of the test portion used in g.

4.9 Precision

4.9.1 Repeatability

The difference between successive test results obtained by the same operator with the same apparatus under constant operating conditions on identical test material would, in the long run, in the normal and correct operation of the test method, exceed the values shown below only in one case in 20:

- unused synthetic esters and silicones: 6 % of the mean value;
- unused natural esters: 9 % of the mean value;
- used oils: 12 % of the mean value.

NOTE The repeatability values for unused oils only apply where the result is significantly above the quantification limit, which has been established as 0,014 mg KOH/g oil.

4.9.2 Reproducibility

The difference between two single and independent results obtained by different operators working in different laboratories on identical test material would, in the long run, in the normal and correct operation of the test method, exceed the values shown below only in one case in 20:

- unused oils: 28 % of the mean value;
- used oils: 35 % of the mean value.

NOTE Repeatability and reproducibility limits were established in accordance with ISO 5725 for used oil. Those for unused oil have been taken from ISO 6619.

4.10 Report

The test report shall contain at least the following information:

- the type and identification of the product tested;
- a reference to this standard;
- the result of the test (see 4.8) expressed to the nearest 0,01 mg KOH/g of oil;
- any deviation, by agreement or otherwise, from the procedure specified;
- the date of the test.

5 Method B: Colourimetric titration

5.1 Principle

The test portion is dissolved in a specified solvent and titrated colourimetrically with alcoholic potassium hydroxide to a specified colour using Alkali Blue 6B indicator.

NOTE Colourimetric titration may not be suitable to highly coloured oils.

5.2 Reagents

5.2.1 General

Only reagents of recognized analytical grade and de-ionized water or water of equivalent purity shall be used.

5.2.2 Titration reagent

Standard alcoholic solution between 0,01 mol/l and 0,05 mol/l potassium hydroxide (KOH).

EXAMPLE Preparation of 0,01 mol/l potassium hydroxide in 2-propanol.

Add 0,6 g of potassium hydroxide to 1 000 ml $\pm$ 10 ml of 2-propanol. Boil gently for 10 min to effect solution. Cool and stopper the flask.

Allow the solution to stand in the dark for 2 days and then filter the supernatant liquid through a 5 μ m membrane filter. Store in a suitable amber glass bottle.

The concentration of this solution is approximately 0,01 mol/l and shall be standardized as described in 5.5.2.

Commercial alcoholic potassium hydroxide solution may be used, if necessary diluting to 0,01 mol/l with 2-propanol. This shall be standardized as described in 5.5.2.

Store and use in such a manner that the solution is protected from atmospheric carbon dioxide and in such a way that it does not come into contact with cork, rubber or saponifiable stopcock grease. The solution may be protected by inert gas or by means of a guard tube containing soda-lime absorbent.

NOTE 1 For oils with high acidity, which may give an extended titration time, it may be helpful to carry out a pre-test using 0,1 mol/l potassium hydroxide titrant to determine a suitable titrant concentration.

NOTE 2 For periodic tests on equipment in service, faster titration may be achieved by the use of 0,05 or 0,1 mol/l potassium hydroxide by agreement between the laboratory and the equipment owner, although this may result in poorer precision and detection limit.

5.2.3 Titration solvent

The titration solvent shall be

- 2-propanol (isopropanol; IPA), pure.

5.2.4 Potassium hydrogen phthalate, primary standard

This should be dried before use for 2 h at 105 °C.

5.2.5 Standard hydrochloric acid solution

A 0,1 mol/l solution of hydrochloric acid in de-ionized water, prepared as in ISO 6619, may be used. Other acids may be used, provided they are certified against a primary standard.

5.2.6 Alkali blue 6B indicator solution

Dissolve $2 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ of alkali blue 6B in 100 ml of 2-propanol or azeotropic ethanol containing 1 ml of the hydrochloric acid solution. After 24 h, carry out a titration to check whether the indicator has been sufficiently sensitized. The indicator is satisfactory if the colour changes distinctly from blue to red comparable to that of a 10 % solution of cobalt nitrate. If sensitization is insufficient, repeat the addition of the hydrochloric acid solution and check again after 24 h. Continue until sensitization is satisfactory. Filter and store in a brown bottle in the dark.

Commercial alkali blue 6B solution may be used as an alternative if the concentration is within the range 0,05 % to 5 %. If the concentration is not 2 %, the amount added to the solvent in 5.5.3 and 5.5.4 should be adjusted to maintain the same ultimate concentration.

5.2.7 Cobalt nitrate solution

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution, 10 % in water.

5.3 Apparatus

5.3.1 Titration vessel

This should be as small as possible, sufficient to contain the solvent, sample and stirrer and be inert to the reagents. Glass conical vessels are preferred.

5.3.2 Stirrer

Stirring may be manual by swirling the solution on the titration vessel, or mechanically using a variable speed stirrer fitted with a propeller, paddle or magnetic bar of chemically inert surface material.

5.3.3 Burette

A burette or syringe capable of adding aliquots of 0,001 ml shall be used.

5.4 Sampling

Samples shall be taken following the procedure given in IEC 60475.

Ensure that the test portion is representative by thoroughly mixing, as any sediment present may be acidic or have adsorbed acidic material from the liquid phase.

5.5 Procedure

5.5.1 General

Rinse and fill the burette with an alcoholic solution of potassium hydroxide between 0,01 or 0,05 mol/l (see 5.2.1).

Standardize the alcoholic potassium hydroxide solution at least every two weeks against potassium hydrogen phthalate (see 5.5.2) or certified standard 0,1 mol/l acid.

Carry out a blank titration on the solvent (see 5.5.3) each day and after changing to a fresh batch of solvent.

Prepare and titrate a sample of the non-mineral insulating oil against alcoholic potassium hydroxide (see 5.2.5 and 5.5.4).

5.5.2 Standardization of alcoholic potassium hydroxide solution

Standardize the alcoholic potassium hydroxide solution, using a suitable indicator, against 0,1 g to 0,16 g of potassium hydrogen phthalate, weighed to an accuracy of 0,0002 g and dissolved in approximately 100 ml of carbon dioxide free water.

Alternatively the standardization can be performed by potentiometric titration.

Calculate the molarity M to the nearest 0,0005, expressed as mol/l, using formula (1):

$$\text{Molarity} = \frac{1,000 \times m \times p}{204,23 \times V} \quad (1)$$

where

- m is the mass of potassium hydrogen phthalate, in g;
- p is the purity of the potassium hydrogen phthalate;
- 204,23 is the molecular weight of potassium hydrogen phthalate, in g/mol;
- V is the volume of potassium hydroxide solution, in ml.

Alternatively, certified standard 0,1 mol/l acid may be used to standardize the alcoholic potassium hydroxide solution.

Calculate the molarity M to the nearest 0,0005, expressed as mol/l, using formula (2):

$$\text{Molarity} = \frac{V_A \times M_A}{V_B} \quad (2)$$

where

- V_A is the volume of 0,1 mol/l standard hydrochloric acid used to titrate the solution, in ml;
- M_A is the molarity of the standard hydrochloric acid, (0,1) in mol/l;
- V_B is the volume of potassium hydroxide solution, in ml.

5.5.3 Blank titration

Perform a blank titration at a temperature not above 25 °C on 10 ml $\pm$ 0,1 ml aliquots of the solvent containing 0,5 % or 2,0 % of alkali blue 6B indicator solution (see 5.2.6) using the standardized alcoholic potassium hydroxide solution. The endpoint shall be as soon as a

colour change from blue to a red colour comparable to that of the cobalt nitrate solution (see 5.2.6) is obtained and persists for at least 15 s.

Titration may be made with solvent containing 0,5 % alkali blue 6B indicator solution, provided that the same concentration is used for both blank and sample titration.

Carry out triplicate titrations and calculate the mean result, in millilitres to the nearest 0,001 ml, as the blank value V_0 .

Protect the solvent from atmospheric carbon dioxide and use within 8 h.

5.5.4 Sample titration

Weigh 5 g of sample to the nearest 0,01 g into the titration vessel. Add 10 ml $\pm$ 0,1 ml of the solvent solution containing 0,5 % or 2,0 % of alkali blue 6B indicator solution (see 5.2.6). Swirl to dissolve the oil and immediately titrate at a temperature not above 25 °C with the standardized potassium hydroxide solution. A typical end point is as described in 5.5.2. However, since the colour change may vary for different oils, pre-titration may be necessary to establish this. In such cases, the endpoint shall be reached as soon as a stable colour change, which persists for at least 15 s, is obtained.

NOTE Before titrating, the colour may vary from blue to green and at the endpoint from red to light orange to dark yellow-brown, depending on the original colour of the oil.

Carry out determinations for each oil sample and note the result, in millilitres, to the nearest 0,001 ml, as the titration value V_1 .

5.6 Calculation of result

Calculate, for each determination, the acidity to the nearest 0,01, expressed as mg KOH/g of oil, using Equation (3):

$$\text{Acidity} = \frac{(V_1 - V_0) \times M \times 56,1}{m} \quad (3)$$

where

- V_1 is the volume of alcoholic KOH solution used to titrate the test sample, in ml;
- V_0 is the mean volume of alcoholic KOH solution used for the blank titration, in ml;
- M is the molarity of alcoholic KOH solution in mol/l;
- 56,1 = the molecular weight of potassium hydroxide, in g/mol;
- m is the mass of the test portion used, in g.

5.7 Precision

The repeatability and reproducibility limits were established in accordance with ISO 5725.

5.7.1 Repeatability

The difference between successive test results obtained by the same operator with the same apparatus under constant operating conditions on identical test material would, in the long run, in the normal and correct operation of the test method, exceed the values shown below only in one case in 20:

- unused oils 15 % of the mean value;
- used oils 10 % of the mean value.

NOTE The repeatability values for unused oils only apply where the result is significantly above the quantification limit, which has been established as 0,01 mg KOH/g oil.

5.7.2 Reproducibility

The difference between two single and independent results obtained by different operators working in different laboratories on identical test material would, in the long run, in the normal and correct operation of the test method, exceed the values shown below only in one case in 20:

- unused oils 35 % of the mean value;
- used oils 20 % of the mean value.

NOTE The reproducibility values for unused oils only apply where the result is significantly above the quantification limit, which has been established as 0,01 mg KOH/g oil.

5.8 Report

The test report shall contain at least the following information:

- the type and identification of the product tested;
- a reference to this standard;
- the result of the test (see 5.6) expressed to the nearest 0,01 mg KOH/g of oil;
- any deviation, by agreement or otherwise, from the procedure specified;
- the date of the test.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62021-3:2014

Annex A (informative)

Determination of acidity in non-mineral electrical insulating oils by photometric titration

A.1 Principle

A sample of unused or used oil is dissolved in a mixture of toluene and 2-propanol containing a small amount of water. The solution is titrated at ambient temperature with alcoholic potassium hydroxide. The neutralization of acid components in oil is detected by the colour change of the added para-naphtholbenzein indicator, using a photometric sensor at 660 nm.

A.2 Reagents and solvents

The following reagents and solvents are used:

- para-naphtholbenzein indicator (1 % in alcoholic solution);
- potassium hydroxide (KOH) solution in 2-propanol (1 mol/l);
- potassium hydrogen phthalate;
- 2-propanol, anhydrous, HPLC grade;
- toluene, HPLC grade;
- demineralized water, conductivity < 0,1 µS/cm;
- methanol, HPLC grade;
- CO₂ absorbing agent, 8-20 mesh;
- water absorbing agent, 10-20 mesh.

It is recommended to filter all solvents, solutions and oil samples prior to use.

A.3 Preparation of titration solutions and solvents

A.3.1 Potassium hydroxide alcoholic solution (0,01 mol/l)

Introduce 10 ml of the potassium hydroxide solution in 2-propanol (1 mol/l) into a volumetric vessel of 1 l. Make up to 1,0 l with 2-propanol.

A.3.2 Potassium hydrogen phthalate solution (0,01 mol/l)

Crush 2 g of potassium hydrogen phthalate in a mortar and dry at 120 °C for 1 h, then cool in a desiccator containing a water-absorbing agent. Weigh about 1 g of dried potassium hydrogen phthalate precisely in a scoop and introduce it in a volumetric vessel of 500 ml. Wash the scoop several times with small amounts of water into the volumetric vessel. Make up to 500,0 ml with demineralized water.

Calculate the molarity to the nearest 0,0005, expressed as mol/l, using the following formula (A.1):

$$\text{Molarity } (M_{\text{KPH}}) = \frac{m \times p}{204,23 \times 0,5} \quad (\text{A.1})$$

where

m is the mass of potassium hydrogen phthalate, in g;

204,23 is the molecular weight of potassium hydrogen phthalate, in g/mol.

0,5 is the volume of the volumetric vessel, in ml;

P is the purity of the potassium hydrogen phthalate.

A.3.3 Titration solvent

The composition of the titration solvent in % volume/volume is: 50 % toluene, 49,5 % 2-propanol, 0,5 % demineralized water. 500 µl of para-naphtholbenzein indicator solution is added per 100 ml of titration solvent.

A.4 Apparatus

A.4.1 Volumetric titrator

The apparatus shall be equipped with an automatic burette of 5 ml capacity with a dispensing accuracy of $\pm 0,01$ ml. A guard tube containing the water and carbon dioxide absorbing agents is necessary for the reservoir for the alcoholic potassium hydroxide solution.

A.4.2 Titration vessel

The titration vessel shall have a 100 ml capacity and be inert to the reagents.

The vessel volume should be such that the photometer probe is covered by liquid during the titration.

A.4.3 Titration stand

A suitable stand shall be provided to support the titration vessel, stirrer, automatic burette and photometric sensor.

A.4.4 Stirrer

The stirrer shall be mechanical or electrical, having variable speed.

A.4.5 Recorder/printer

A device shall be required to record/print out the data coming from the titrator and photometric sensor.

NOTE Installing the titration apparatus in a fume hood will eliminate solvent vapours from the laboratory environment.

An automatic sampler may be used to increase the productivity of analyses.

A.4.6 Photometric sensor

A suitable sensor is equipped with a glass-fibre light guide probe measuring the transmission of light in the visible region, equipped with a filter allowing measurements to be made in a bandwidth of less than 10 nm at any visible wavelength.

The molecular structures of para-naphtholbenzein indicator in acidic and basic media are indicated Figure A.1. The UV transmission rate is maximum at 660 nm in acidic media, giving the solution an orange colour (Figure A.2). It is minimum at 660 nm in basic media, changing the solution to green colour. The wavelength of the photometric sensor therefore is set at 660 nm.

NOTE A phenolphthalein indicator may also be used at 550 nm.

A.5 Sampling

Samples shall be taken following the procedure given in IEC 60475.

Ensure that the test portion is representative by thoroughly mixing, as any sediment present may be acidic or have adsorbed acidic material from the liquid phase.

A.6 Procedure

A.6.1 Preparation and maintenance of the titration system

It is necessary to clean the titration vessel, stirrer and photometric sensor with methanol and to air-dry them before each use.

Set the voltage on the photometric sensor at 1 000 mV.

If the photometer and its controller cannot be set to achieve the manufacturer's recommended parameters, this may be an indication that the photometer is dirty and should be cleaned more thoroughly.

A.6.2 Determination of acidity of the titration solvent (blank titration)

Install the photometric sensor on the titration stand and connect it to the titrator. Flush the automatic burette 3 times into a beaker using the KOH solution. The tubes carrying the KOH solution should not contain bubbles after these operations. Fix a cleaned titration vessel to the titration stand.

Introduce $50 \text{ ml} \pm 0,1 \text{ ml}$ of titration solvent into the titration vessel. Start the stirrer. Place the tip of the automatic burette in the centre of the solution, at about 2,5 cm from the stirrer. The optical path of the photometric sensor should be free of any bubbles. If there are bubbles, adjust stirring speed to eliminate them.

Start titrating with the potassium hydroxide alcoholic solution (0,01 mol/l) and the automatic burette. The printer will print the titration curve (in mV vs. ml), the first derivative of the titration curve (in mV/ml vs. ml) and the volume of KOH solution used (in ml). Note the volume of KOH used for neutralization of titration solvent as V_0 .

The above procedure should be carried out daily.

A.6.3 Determination of molarity of the potassium hydroxide alcoholic solution (0,01 mol/l)

Proceed as follows:

- fix a cleaned titration vessel to the titration stand;
- introduce $1 \text{ ml} \pm 0,01 \text{ ml}$ of potassium hydrogen phthalate water solution (0,01 mol/l) into the titration vessel. Add 50 ml of titration solvent;
- titrate as in A.6.2.

Calculate the molarity of the KOH solution to the nearest 0,0005 using the following formula (A.2):

$$\text{Molarity} = \frac{1 \times M_{\text{KHP}}}{V} \quad (\text{A.2})$$

where

M_{KHP} is the molarity of potassium hydrogen phthalate in mol/l;

V is the volume of potassium hydroxide solution, in ml.

Calculate the final value of molarity as the average of 3 determinations.

NOTE The procedure given in A.6.3 needs only be carried out each two weeks. The 0,01 mol/l potassium hydroxide alcoholic solution has been found quite stable with time when suitably stored; see 5.2.2.

A.6.4 Titration of soluble acidity in the oil sample

Proceed as follows:

- fix a cleaned titration vessel to the titration stand;
- for new oils or only slightly used oils, introduce $20 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$ of oil in the titration vessel. For highly aged oils, introduce $5 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$ of oil;
- add $50 \text{ ml} \pm 0,1 \text{ ml}$ of titration solvent and titrate as in A.6.2.

A.7 Calculation of result

Calculate the acidity to the nearest 0,01, expressed as mg KOH/g of oil, using the following formula (A.3):

$$\text{Acidity} = \frac{(V_1 - V_0) \times M \times 56,1}{m} \quad (\text{A.3})$$

where

V_1 is the volume of alcoholic KOH solution used to titrate the test sample, in ml;

V_0 is the mean volume of alcoholic KOH solution used for the blank titration (titration solvent), in ml;

56,1 = the molecular weight of potassium hydroxide, in g/mol;

M is the molarity of alcoholic KOH solution, in mol/l;

m is the mass of the test portion used, in g.

NOTE On modern equipment, data measured in A.6.2, A.6.3 and A.6.4 may be stored in the memory of the equipment to automate calculations.

A.8 Report

The test report should contain at least the following information:

- the type and identification of the product tested;
- a reference to this method;
- the result of the test (see A.7) expressed to the nearest 0,01 mg KOH/g of oil;
- any deviation, by agreement or otherwise, from this procedure;
- the date of the test.

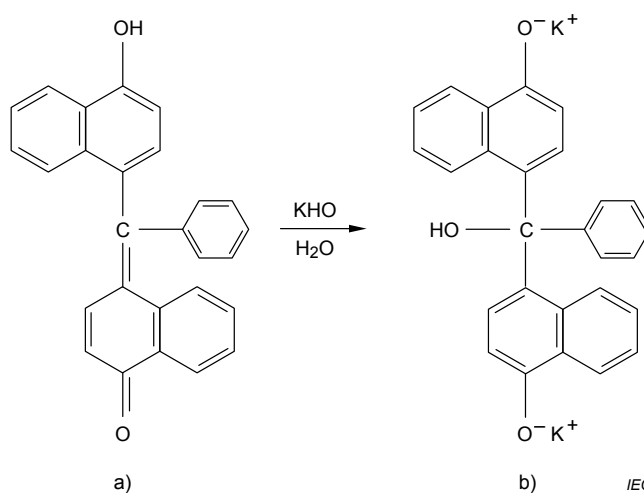


Figure A.1 – Molecular structure of para-naphtholbenzein indicator in a) acidic media and b) basic media

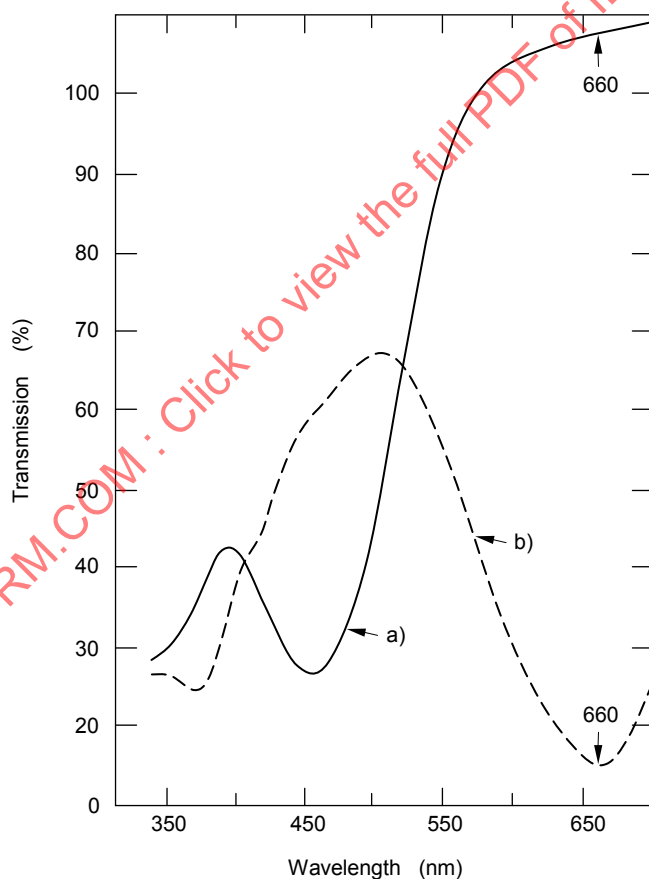


Figure A.2 – UV spectra of para-naphtholbenzein indicator in toluene/2-propanol/water solution in acidic media (curve a) and basic media (curve b)

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62021-3:2014

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	29
INTRODUCTION.....	31
1 Domaine d'application	32
2 Références normatives	32
3 Termes et définitions	32
4 Méthode A: Titrage potentiométrique automatique	33
4.1 Principe	33
4.2 Réactifs et produits auxiliaires	33
4.2.1 Réactifs	33
4.2.2 Réactif titrant	33
4.2.3 Solvant titrant	34
4.2.4 Hydrogénophthalate de potassium, étalon primaire	34
4.2.5 Électrolyte d'électrode de référence	34
4.2.6 Solutions tampons aqueuses	34
4.2.7 Solution de nettoyage de l'électrode de verre	34
4.3 Appareillage	34
4.3.1 Appareillage de titrage potentiométrique	34
4.3.2 Électrode de mesure en verre	35
4.3.3 Électrode de référence	35
4.3.4 Agitateur	35
4.3.5 Récipient de titrage	35
4.3.6 Dispositif de titrage	35
4.4 Échantillonnage	35
4.5 Préparation et maintenance du système d'électrodes	35
4.5.1 Préparation	35
4.5.2 Maintenance	36
4.6 Étalonnage	36
4.6.1 Étalonnage du pH-mètre	36
4.6.2 Réglages de l'appareil de mesure potentiométrique	37
4.7 Mode opératoire	37
4.7.1 Généralités	37
4.7.2 Détermination du titre de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium	38
4.7.3 Titration à blanc	38
4.7.4 Titration d'échantillons	39
4.8 Calcul des résultats	39
4.9 Fidélité	40
4.9.1 Répétabilité	40
4.9.2 Reproductibilité	40
4.10 Rapport	40
5 Méthode B: Titration colorimétrique	40
5.1 Principe	40
5.2 Réactifs	40
5.2.1 Généralités	40
5.2.2 Réactif titrant	40
5.2.3 Solvant titrant	41
5.2.4 Hydrogénophthalate de potassium, étalon primaire	41

5.2.5	Solution d'acide chlorhydrique normalisée	41
5.2.6	Solution indicatrice de bleu alcalin 6B.....	41
5.2.7	Solution de nitrate de cobalt	42
5.3	Appareillage.....	42
5.3.1	Récipient de titrage	42
5.3.2	Agitateur.....	42
5.3.3	Burette	42
5.4	Échantillonnage	42
5.5	Mode opératoire.....	42
5.5.1	Généralités	42
5.5.2	Détermination du titre de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium	42
5.5.3	Titration à blanc.....	43
5.5.4	Titration d'échantillons.....	43
5.6	Calcul des résultats	44
5.7	Fidélité.....	44
5.7.1	Répétabilité	44
5.7.2	Reproductibilité	44
5.8	Rapport.....	44
Annexe A (informative) Détermination de l'acidité dans les huiles non minérales électriques isolantes par titration photométrique		46
A.1	Principe	46
A.2	Réactifs et solvants.....	46
A.3	Préparation des solutions de titration et des solvants.....	46
A.3.1	Solution d'hydroxyde de potassium alcoolique (0,01 mol/l)	46
A.3.2	Solution d'hydrogénophthalate de potassium (0,01 mol/l)	46
A.3.3	Solvant titrant.....	47
A.4	Appareillage.....	47
A.4.1	Titrimètre volumétrique	47
A.4.2	Récipient de titration	47
A.4.3	Dispositif de titration.....	47
A.4.4	Agitateur.....	47
A.4.5	Enregistreur/imprimante	47
A.4.6	Capteur photométrique	47
A.5	Échantillonnage	48
A.6	Mode opératoire.....	48
A.6.1	Préparation et maintenance du système de titration.....	48
A.6.2	Détermination de l'acidité du solvant titrant (titration à blanc)	48
A.6.3	Détermination de la molarité de la solution d'hydroxyde de potassium alcoolique (0,01 mol/l).....	48
A.6.4	Titration d'acidité soluble dans l'échantillon d'huile.....	49
A.7	Calcul des résultats	49
A.8	Rapport.....	49

Figure 1 – Courbe de titrage potentiométrique	37
Figure A.1 – Structure moléculaire d'indicateur de para-naphtol-benzène dans les supports a) acides et b) de base	50
Figure A.2 – Spectres UV de l'indicateur de para-naphtol-benzène dans la solution aqueuse toluène/2-propanol en milieux acides (courbe a) et basique (courbe b)	50

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62021-3:2014

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

LIQUIDES ISOLANTS – DÉTERMINATION DE L'ACIDITÉ –

Partie 3: Méthodes d'essai pour les huiles non minérales isolantes

AVANT-PROPOS

- 1) La Commission Electrotechnique Internationale (CEI) est une organisation mondiale de normalisation composée de l'ensemble des comités électrotechniques nationaux (Comités nationaux de la CEI). La CEI a pour objet de favoriser la coopération internationale pour toutes les questions de normalisation dans les domaines de l'électricité et de l'électronique. A cet effet, la CEI – entre autres activités – publie des Normes internationales, des Spécifications techniques, des Rapports techniques, des Spécifications accessibles au public (PAS) et des Guides (ci-après dénommés "Publication(s) de la CEI"). Leur élaboration est confiée à des comités d'études, aux travaux desquels tout Comité national intéressé par le sujet traité peut participer. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec la CEI, participent également aux travaux. La CEI collabore étroitement avec l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), selon des conditions fixées par accord entre les deux organisations.
- 2) Les décisions ou accords officiels de la CEI concernant les questions techniques représentent, dans la mesure du possible, un accord international sur les sujets étudiés, étant donné que les Comités nationaux de la CEI intéressés sont représentés dans chaque comité d'études.
- 3) Les Publications de la CEI se présentent sous la forme de recommandations internationales et sont agréées comme telles par les Comités nationaux de la CEI. Tous les efforts raisonnables sont entrepris afin que la CEI s'assure de l'exactitude du contenu technique de ses publications, la CEI ne peut pas être tenue responsable de l'éventuelle mauvaise utilisation ou interprétation qui en est faite par un quelconque utilisateur final.
- 4) Dans le but d'encourager l'uniformité internationale, les Comités nationaux de la CEI s'engagent, dans toute la mesure possible, à appliquer de façon transparente des Publications de la CEI dans leurs publications nationales et régionales. Toutes divergences entre toutes Publications de la CEI et toutes publications nationales ou régionales correspondantes doivent être indiquées en termes clairs dans ces dernières.
- 5) La CEI elle-même ne fournit aucune attestation de conformité. Des organismes de certification indépendants fournissent des services d'évaluation de conformité et, dans certains secteurs, accèdent aux marques de conformité de la CEI. La CEI n'est responsable d'aucun des services effectués par les organismes de certification indépendants.
- 6) Tous les utilisateurs doivent s'assurer qu'ils sont en possession de la dernière édition de cette publication.
- 7) Aucune responsabilité ne doit être imputée à la CEI, à ses administrateurs, employés, auxiliaires ou mandataires, y compris ses experts particuliers et les membres de ses comités d'études et des Comités nationaux de la CEI, pour tout préjudice causé en cas de dommages corporels et matériels, ou de tout autre dommage de quelque nature que ce soit, directe ou indirecte, ou pour supporter les coûts (y compris les frais de justice) et les dépenses découlant de la publication ou de l'utilisation de cette Publication de la CEI ou de toute autre Publication de la CEI, ou au crédit qui lui est accordé.
- 8) L'attention est attirée sur les références normatives citées dans cette publication. L'utilisation de publications référencées est obligatoire pour une application correcte de la présente publication.
- 9) L'attention est attirée sur le fait que certains des éléments de la présente Publication de la CEI peuvent faire l'objet de droits de brevet. La CEI ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de brevets et de ne pas avoir signalé leur existence.

La Norme internationale CEI 62021-3 a été établie par le comité d'études 10 de la CEI: Fluides pour applications électrotechniques.

Le texte de cette norme est issu des documents suivants:

FDIS	Rapport de vote
10/936/FDIS	10/942/RVD

Le rapport de vote indiqué dans le tableau ci-dessus donne toute information sur le vote ayant abouti à l'approbation de cette norme.

Cette publication a été rédigée selon les Directives ISO/CEI, Partie 2.

Une liste de toutes les parties de la série CEI 62021, publiées sous le titre général *Liquides isolants – Détermination de l'acidité*, peut être consultée sur le site web de la CEI.

Le comité a décidé que le contenu de cette publication ne sera pas modifié avant la date de stabilité indiquée sur le site web de la CEI sous "<http://webstore.iec.ch>" dans les données relatives à la publication recherchée. A cette date, la publication sera

- reconduite,
- supprimée,
- remplacée par une édition révisée, ou
- amendée.

IMPORTANT – Le logo "*colour inside*" qui se trouve sur la page de couverture de cette publication indique qu'elle contient des couleurs qui sont considérées comme utiles à une bonne compréhension de son contenu. Les utilisateurs devraient, par conséquent, imprimer cette publication en utilisant une imprimante couleur.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62021-3:2014

INTRODUCTION

Santé et sécurité

La présente Norme internationale n'est pas censée aborder tous les problèmes de sécurité associés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur de la norme d'établir les pratiques sanitaires et de sécurité appropriées et de déterminer l'applicabilité des limites réglementaires avant utilisation.

Il convient de manipuler les liquides isolants qui font l'objet de la présente norme dans le respect de l'hygiène personnelle. Un contact direct avec les yeux peut provoquer une légère irritation. Dans le cas d'un contact oculaire, il convient d'effectuer un lavage avec une grande quantité d'eau courante propre et de consulter un médecin.

Certaines procédures référencées dans la présente norme concernent l'utilisation de processus qui pourraient entraîner une situation dangereuse. L'attention est attirée sur la norme applicable à des fins de guide.

Environnement

La présente norme implique les huiles non minérales isolantes, les produits chimiques, les récipients d'échantillons usagés et les solides contaminés par des fluides. Il convient d'effectuer l'élimination de ces éléments conformément aux réglementations locales en vigueur pour ce qui concerne l'impact sur l'environnement. Il convient de prendre toute précaution pour éviter de rejeter ces huiles dans l'environnement.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62021-3:2014

LIQUIDES ISOLANTS – DÉTERMINATION DE L'ACIDITÉ –

Partie 3: Méthodes d'essai pour les huiles non minérales isolantes

1 Domaine d'application

La présente partie de la CEI 62021 décrit deux procédures pour la détermination de l'acidité des huiles non minérales isolantes électriques neuves et usagées. La Méthode A est le titrage potentiométrique et la Méthode B est le titrage colorimétrique.

NOTE 1 Dans des huiles non minérales isolantes neuves et usagées, les constituants qui peuvent être considérés comme ayant des caractéristiques acides comprennent des acides organiques, des composés phénoliques, certains produits d'oxydation, des résines, des sels organométalliques et des additifs.

La méthode peut être utilisée pour indiquer des modifications relatives qui se produisent dans une huile non minérale isolante pendant son utilisation par oxydation, indépendamment de la couleur ou d'autres propriétés de l'huile non minérale résultante.

L'acidité peut être utilisée dans le contrôle de la qualité de l'huile non minérale isolante neuve.

Comme divers produits d'oxydation présents dans l'huile non minérale isolante usagée contribuent à l'acidité et comme ces produits varient largement du point de vue de leurs propriétés de corrosion, l'essai ne peut pas être utilisé pour prévoir la corrosivité d'une huile non minérale isolante dans des conditions de service.

NOTE 2 Les résultats d'acidité obtenus par la méthode d'essai potentiométrique peuvent être ou ne pas être numériquement les mêmes que ceux obtenus par des méthodes colorimétriques, mais ils sont généralement du même ordre de grandeur.

2 Références normatives

Les documents suivants sont cités en référence de manière normative, en intégralité ou en partie, dans le présent document et sont indispensables pour son application. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

CEI 60475, *Méthode d'échantillonnage des liquides isolants*

ISO 5725 (toutes les parties), *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure*

ISO 6619, *Produits pétroliers et lubrifiants – Indice de neutralisation – Méthode par titrage potentiométrique*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

3.1**acidité**

quantité de base, exprimée en milligrammes d'hydroxyde de potassium par gramme d'échantillon, exigée pour titrer par potentiométrie ou par colorimétrie une prise d'essai dans un solvant spécifié jusqu'au point final

3.2**huile non minérale isolante**

liquide isolant, non dérivé de pétrole brut

3.3**huile neuve**

huile non minérale isolante qui n'a pas été utilisée dans le matériel électrique ou n'a pas été en contact avec ce dernier

4 Méthode A: Titrage potentiométrique automatique**4.1 Principe**

Tout titrage acide-base peut être réalisé par potentiométrie. La prise d'essai du fluide isolant est dissoute dans un solvant et titrée par potentiométrie avec une solution d'hydroxyde de potassium alcoolique au moyen d'une électrode de mesure en verre et d'une électrode de référence. La différence de potentiel (qui peut être exprimée en pH après étalonnage) est mesurée après les ajouts successifs par pas connus d'hydroxyde de potassium alcoolique.

Lorsqu'un point d'inflexion fort est détecté de la dérivée première de la courbe de titrage, il convient de l'utiliser comme point final. En présence uniquement d'un point d'inflexion faible, la différence de potentiel correspondant au pH de 11,5 s'est révélée plus reproductible et moins dépendante de l'appareil de mesure.

4.2 Réactifs et produits auxiliaires**4.2.1 Réactifs**

Seuls doivent être utilisés des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau dé-ionisée ou une eau de pureté équivalente.

4.2.2 Réactif titrant

Solution alcoolique normalisée d'hydroxyde de potassium (KOH) comprise entre 0,01 mol/l et 0,05 mol/l.

EXEMPLE Préparation d'hydroxyde de potassium à 0,01 mol/l dans du 2-propanol.

Ajouter 0,6 g d'hydroxyde de potassium à 1 000 ml $\pm$ 10 ml de 2-propanol. Faire bouillir doucement pendant 10 min pour obtenir la solution. Refroidir et boucher la fiole.

Laisser la solution dans un endroit sombre pendant 2 jours et ensuite filtrer le liquide surnageant au travers d'une membrane filtrante de 5 μ m. Stocker dans une bouteille adaptée de verre ambré.

La concentration de cette solution est d'approximativement 0,01 mol/l et doit être titrée comme décrit en 4.7.2.

Stocker de telle manière que la solution soit protégée du dioxyde de carbone de l'atmosphère au moyen d'un tube de protection contenant un absorbant à base de chaux sodée et telle qu'elle ne vienne pas en contact avec le bouchon, le caoutchouc ou la graisse saponifiable du robinet d'arrêt.

Une solution commerciale alcoolique d'hydroxyde de potassium peut être utilisée, en la diluant si nécessaire à 0,01 mol/l avec du 2-propanol. Celle-ci doit être titrée comme décrit en 4.7.2.

NOTE 1 Pour les huiles présentant une acidité élevée qui peut prolonger la durée du titrage, il peut être utile de réaliser un essai préliminaire avec une solution titrée d'hydroxyde de potassium à 0,1 mol/l pour déterminer une concentration de solution titrée appropriée.

NOTE 2 Pour des essais périodiques sur un matériel en service, un titrage plus rapide peut être obtenu en utilisant de l'hydroxyde de potassium à 0,05 mol/l ou à 0,1 mol/l après accord entre le laboratoire et le propriétaire du matériel, bien que l'on puisse aboutir ainsi à une plus médiocre fidélité et à une plus faible limite de détection.

4.2.3 Solvant titrant

Le solvant titrant est le suivant:

- 2-propanol (isopropanol, IPA), pur.

Le 2-propanol est le solvant privilégié. Il convient de noter que l'utilisation d'autres solvants peut modifier le potentiel de dissociation et de ce fait le point de neutralisation.

4.2.4 Hydrogénophthalate de potassium, étalon primaire

Il convient de le sécher avant utilisation pendant 2 h à 105 °C.

Une solution à 0,1 mol/l d'acide chlorhydrique dans l'eau dé-ionisée, préparée comme indiqué dans l'ISO 6619, peut être utilisée. D'autres acides peuvent être utilisés, par exemple l'acide benzoïque, à condition qu'ils soient certifiés par rapport à un étalon primaire.

4.2.5 Électrolyte d'électrode de référence

Préparer une solution de chlorure de potassium dans l'eau dé-ionisée, ou de chlorure de lithium dans l'éthanol, à la concentration recommandée par le fabricant d'électrode. Des solutions commerciales peuvent être utilisées, si elles sont disponibles.

4.2.6 Solutions tampons aqueuses

Solutions tampons de pH, adaptées pour l'étalonnage des électrodes, par exemple, pH 4, pH 7 et pH 11 ou environ pH 12.

4.2.7 Solution de nettoyage de l'électrode de verre

Peser 8 g de peroxydisulfate d'ammonium dans un bécher en verre. Ajouter soigneusement 100 ml d'acide sulfurique à 98 % et agiter doucement. Avant utilisation, il convient de laisser reposer la solution toute la nuit pour que le solide se dissolve complètement.

AVERTISSEMENT Le peroxydisulfate d'ammonium est un agent fortement oxydant. L'acide sulfurique est un agent fortement corrosif. À manipuler avec précaution.

Des solutions de nettoyage disponibles sur le marché peuvent être utilisées, comme recommandé par le fabricant d'électrode.

4.3 Appareillage

4.3.1 Appareillage de titrage potentiométrique

Un pH-mètre automatique ou un appareil de mesure pour titrage potentiométrique capable de titrer à un point final déterminé par pas variables ou fixes.

L'appareil de mesure doit être protégé des champs électriques parasites avec un fil de mise à la terre, de sorte qu'aucune perturbation de lecture ne soit produite lorsqu'on touche une quelconque partie du système.

Une burette automatique d'une précision minimale de $\pm 0,005$ ml ou plus est exigée.

Un récipient pour la solution de titrage. Il convient qu'il soit équipé d'un tube de protection contenant de la chaux sodée ou d'autres matériaux d'absorption du dioxyde de carbone.

4.3.2 Électrode de mesure en verre

L'utilisation d'une électrode de verre spécifiquement conçue pour des titrages en milieu non aqueux est recommandée.

L'électrode doit être raccordée au potentiomètre au moyen d'un câble blindé approprié tel que la résistance entre le blindage et la longueur complète du raccordement électrique soit supérieure à 50 000 M Ω .

4.3.3 Électrode de référence

L'électrode doit être constituée de verre et doit être réservée pour les titrages en milieu non aqueux.

Certaines combinaisons alternatives d'électrode-électrolyte se sont avérées donner des résultats satisfaisants, bien que l'on n'ait pas déterminé la fidélité correspondante. Les électrodes combinées peuvent être utilisées, à condition qu'elles soient conformes à la présente norme et aient au moins une vitesse de réponse similaire.

4.3.4 Agitateur

Il convient que l'agitateur soit à vitesse variable et soit équipé d'une vis, d'ailettes ou d'un barreau magnétique à surface chimiquement inerte. Il doit être mis à la terre pour éviter toute perturbation de lecture au cours du titrage.

4.3.5 Récipient de titrage

Il convient qu'il soit aussi petit que possible, suffisant pour contenir le solvant, l'échantillon, l'agitateur et les électrodes et être inerte vis-à-vis des réactifs. Les récipients de verre sont préférables pour prévenir les phénomènes électrostatiques.

4.3.6 Dispositif de titrage

Il convient qu'il comprenne un dispositif adapté pour le support du bécher, des électrodes, de l'agitateur et de la burette.

4.4 Échantillonnage

Les échantillons doivent être prélevés en suivant la procédure indiquée dans la CEI 60475.

S'assurer que la prise d'essai est représentative en agitant minutieusement, étant donné que tout sédiment présent peut être acide ou avoir adsorbé des composés acides de la phase liquide.

4.5 Préparation et maintenance du système d'électrodes

4.5.1 Préparation

Bien que les électrodes ne soient pas particulièrement fragiles, il convient de les manipuler avec soin à tout moment.

Rincer les électrodes avec le 2-propanol et pour finir avec l'eau dé-ionisée.

A la suite de chaque titrage, immerger les électrodes dans l'eau dé-ionisée pour éliminer tout excès d'électrolyte adhérent à l'extérieur de l'électrode, et laisser s'écouler l'excès d'eau. Il convient que le temps d'immersion soit suffisant pour prévenir tout effet de mémoire sur les titrages suivants.

Lors de son utilisation, il convient que tout bouchon éventuellement présent sur l'électrode de référence soit enlevé et que le niveau d'électrolyte dans l'électrode soit maintenu au-dessus de celui du liquide dans le récipient de titrage pour empêcher l'entrée de contaminants dans l'électrode.

4.5.2 Maintenance

4.5.2.1 Électrode de mesure en verre

Nettoyer l'électrode chaque semaine en immergeant la pointe dans de l'acide chlorhydrique 0,1 mol/l pendant 12 h puis en lavant à l'aide d'eau dé-ionisée. Si un nettoyage plus agressif est nécessaire, immerger la pointe de l'électrode dans la solution de nettoyage (voir 4.2.7) pendant 5 min puis effectuer un lavage complet à l'aide d'eau dé-ionisée. Il convient d'effectuer ce traitement mensuellement, lorsque l'électrode est utilisée régulièrement.

Lorsqu'elle n'est pas utilisée, immerger la moitié inférieure de l'électrode dans de l'eau dé-ionisée. Ne pas laisser l'électrode sécher. Si cela se produit, la réactivation est possible par immersion dans la solution de nettoyage (voir 4.2.7) comme indiqué ci-dessus.

4.5.2.2 Électrode de référence

Vider et remplir l'électrode avec la solution d'électrolyte (voir 4.2.5) selon les recommandations du fabricant. Lors de l'utilisation d'une électrode équipée d'un manchon, enlever avec soin le manchon de verre dépoli et essuyer entièrement les deux surfaces du manchon de verre dépoli. Replacer le manchon de façon lâche et laisser quelques gouttes d'électrolyte s'écouler pour nettoyer le joint de verre dépoli et pour mouiller les surfaces dépolies entièrement avec l'électrolyte. Mettre le manchon en place et remplir de nouveau avec l'électrolyte (voir 4.2.5).

Lorsqu'elle n'est pas utilisée, immerger l'électrode dans l'électrolyte (voir 4.2.5) en gardant le niveau de l'électrolyte dans l'électrode au-dessus du niveau du liquide d'immersion. Il convient que les ouvertures de remplissage soient couvertes pendant le stockage.

Il convient de nettoyer l'électrode de façon appropriée (au moins une fois par semaine) par un lavage à grande eau dé-ionisée.

4.6 Étalonnage

4.6.1 Étalonnage du pH-mètre

Déterminer quotidiennement la valeur du pH des solutions tampons (voir 4.2.6). La valeur du point final de titrage correspondant au pH 11,5 est ensuite extrapolée et doit être saisie dans le programme de l'appareil.

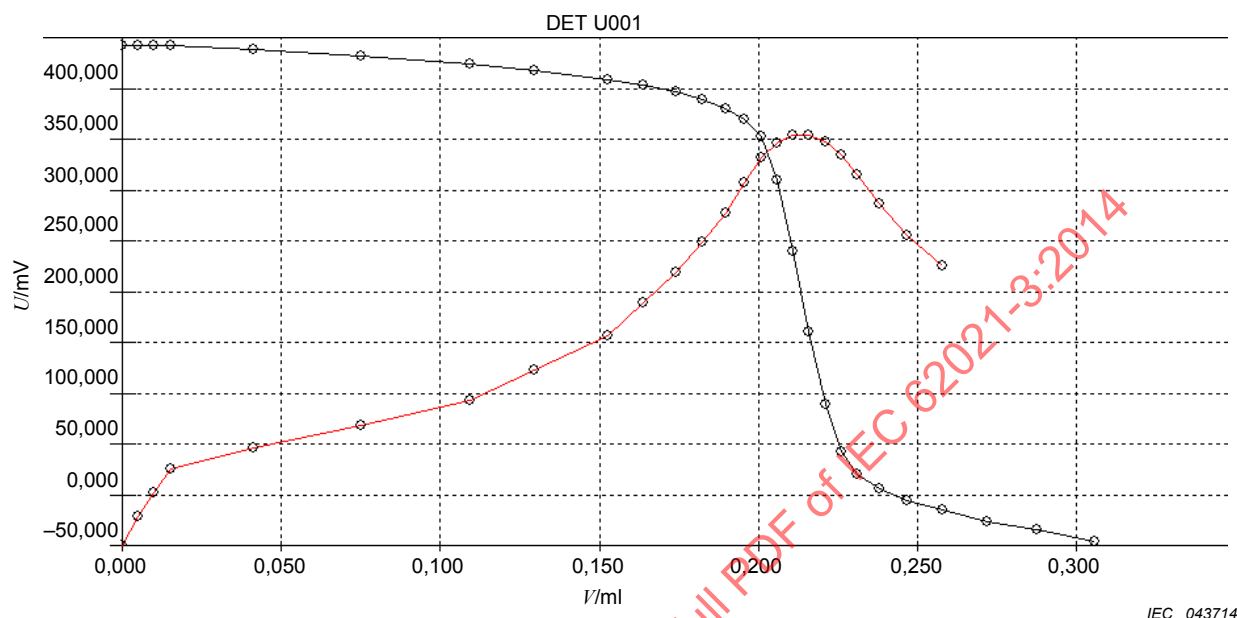
Il convient que la linéarité et la pente du titrimètre potentiométrique sur la plage de pH comprise entre 4 et 11 soient conformes aux tolérances du fabricant d'électrode.

La correction de température doit être appliquée.

Du fait de l'effet significatif de la température sur le pH des solutions tampons (voir 4.2.6), il est souhaitable de maintenir la température aussi proche que possible de la température d'étalonnage du fabricant de tampons.

4.6.2 Réglages de l'appareil de mesure potentiométrique

Régler un potentiel pour un point final de titrage (généralement compris entre -50 mV et -100 mV) permettant d'enregistrer la courbe de titrage complète. A cet effet, utiliser le mode opératoire de titrage décrit en 4.7.3 avec l'ajout de $100\ \mu\text{l}$ d'acide chlorhydrique à $0,1\ \text{mol/l}$ (voir 4.2.4). Voir Figure 1.



Légende

- Ligne noire dérivée première
- Ligne rouge volume exact de solution titrée ajoutée (ml).

Figure 1 – Courbe de titrage potentiométrique

La plupart des appareils de mesure calculent automatiquement la dérivée première de la courbe de titrage de potentiel et le volume exact de solution titrée ajoutée.

4.7 Mode opératoire

4.7.1 Généralités

Installer l'appareillage conformément aux instructions du fabricant.

Rincer et remplir la burette avec une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium comprise entre $0,01\ \text{mol/l}$ et $0,05\ \text{mol/l}$ (voir 4.2.2).

Titre la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium à $0,01\ \text{mol/l}$ ou $0,05\ \text{mol/l}$ au moins toutes les deux semaines avec l'hydrogénophthalate de potassium (voir 4.7.2).

Effectuer un titrage à blanc sur le solvant (voir 4.7.3) quotidiennement et après mise en œuvre d'un lot neuf de solvant.

Préparer et titrer un échantillon de l'huile non minérale isolante avec l'hydroxyde de potassium alcoolique (voir 4.7.4).

4.7.2 Détermination du titre de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium

Titrer la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium par potentiométrie avec 0,1 g à 0,16 g d'hydrogénophthalate de potassium, pesé à une précision de 0,0002 g, et dissous dans environ 100 ml d'eau exempt de dioxyde de carbone.

En fonction de la capacité du récipient de titrage, la quantité d'hydrogénophthalate de potassium peut devoir être inférieure à 0,1 g et nécessiter un plus petit volume d'eau pour être dissous. Le volume d'eau doit être suffisant pour dissoudre le phthalate et permettre l'immersion complète du bulbe de l'électrode.

Calculer la molarité à 0,0005 près, exprimée en mol/l, à l'aide de la formule suivante:

$$\text{Molarité} = \frac{1000 \times m \times p}{204,23 \times V} \quad (1)$$

où

m est la masse d'hydrogénophthalate de potassium, en g;

p est la pureté de l'hydrogénophthalate de potassium;

204,23 = masse moléculaire de l'hydrogénophthalate de potassium, en g/mol;

V est le volume de solution alcoolique de KOH (voir 4.2.2) utilisée pour le titrage de la solution, en ml.

En variante, une solution acide normalisée à 0,1 mol/l peut être utilisée pour titrer la solution alcoolique de KOH (voir 4.2.4).

$$\text{Molarité} = \frac{V_A \times M_A}{V_B} \quad (2)$$

où

V_A est le volume de solution d'acide chlorhydrique normalisé à 0,1 mol/l, utilisée pour le titrage de la solution, en ml;

M_A est la molarité de l'acide chlorhydrique normalisé, en mol/l;

V_B est le volume de solution d'hydroxyde de potassium, en ml.

4.7.3 Titrage à blanc

Réaliser un titrage à blanc en double comme en 4.7.4, sur 20 ml $\pm$ 0,1 ml de solvant (voir 4.2.3) quotidiennement et après mise en service d'un lot neuf de solvant.

Les titrages à blanc doivent être poursuivis jusqu'à ce que deux titrages consécutifs ne présentent pas une différence de plus de 0,005 ml, sur la base de 20 ml de solvant, la moyenne de ceux-ci est alors calculée pour obtenir V_0 (voir 4.8).

Lorsqu'un volume de solvant supérieur à 20 ml est exigé du fait de contraintes liées à l'appareillage, le même volume de solvant doit être utilisé pour le titrage d'échantillons.

L'obtention de valeurs élevées peut provenir de l'absorption de dioxyde de carbone ou de l'acidité intrinsèque du 2-propanol. Si la valeur à blanc est supérieure à 0,06 ml (pour 20 ml de solvant), des mesures doivent être prises pour supprimer la cause des valeurs élevées.

4.7.4 Titrage d'échantillons

Préparer l'échantillon pour le titrage comme indiqué en 4.4 et peser $5 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ de l'huile non minérale isolante à $0,01 \text{ g}$ près dans le récipient de titrage. Ajouter $20 \text{ ml} \pm 0,1 \text{ ml}$ de solvant titrant (voir 4.2.3).

La quantité de solvant ajoutée peut dépendre du dispositif d'essai utilisé, du volume et de la forme du récipient. Ajouter une quantité de solvant titrant suffisante pour permettre l'immersion complète du bulbe de l'électrode.

Placer le récipient de titrage sur le dispositif de titrage et agiter la solution jusqu'à dissolution de l'échantillon et pH constant, en prenant soin de limiter la vitesse d'agitation pour éviter des projections et/ou une aération de la solution.

Effectuer le titrage avec une solution d'hydroxyde de potassium comprise entre $0,01 \text{ mol/l}$ et $0,05 \text{ mol/l}$, en suivant les recommandations du fabricant de l'appareil de mesure, jusqu'au point final à pH 11,5 ou au potentiel du point final déterminé (voir 4.6.2).

NOTE L'ajout de solution titrée en dynamique est préférable pour réduire le temps d'analyse total.

Lorsque le temps de titrage dépasse 15 min, il peut être nécessaire d'éviter l'absorption de dioxyde de carbone en protégeant la solution sous un matelas d'azote.

A l'issue du titrage, noter la valeur de burette V_1 (voir 4.8) à pH 10 ou déterminer la valeur à partir de la dérivée première de la courbe de titrage potentiométrique (voir Figure 1).

Rincer les électrodes et la pointe de la burette à l'aide du solvant de titration (voir 4.2.3). Réhydrater l'électrode de verre en immergeant le bulbe dans l'eau dé-ionisée (voir 4.5.1) et laisser s'écouler l'excès d'eau. Lorsque l'analyse est pratiquée sur de l'huile oxydée, il convient d'immerger l'électrode dans de l'eau dé-ionisée contenant quelques gouttes d'acide chlorhydrique, après quoi, elle est rincée dans de l'eau dé-ionisée.

Si d'autres titrages ne sont pas effectués immédiatement, les électrodes doivent être conservées dans de l'eau dé-ionisée.

4.8 Calcul des résultats

Calculer l'acidité à $0,01$ près, exprimée en mg KOH/g d'huile, en utilisant la formule suivante:

$$\text{Acidité} = \frac{(V_1 - V_0) \times M \times 56,1}{m} \quad (3)$$

où

V_1 est le volume de solution alcoolique de KOH (voir 4.2.2) utilisée pour titrer la prise d'essai, en ml;

V_0 est le volume de solution alcoolique de KOH (voir 4.2.2) utilisée pour le titrage à blanc, en ml;

M est la molarité de la solution alcoolique de KOH (voir 4.2.2), en mol/l ;

56,1 est la masse moléculaire de l'hydroxyde de potassium, en g/mol ;

m est la masse de la prise d'essai utilisée, en g.

4.9 Fidélité

4.9.1 Répétabilité

La différence entre des résultats d'essai successifs obtenus par le même opérateur avec le même appareillage dans des conditions de fonctionnement constantes sur un matériel d'essai identique dépasserait, à long terme, lors d'un fonctionnement normal et correct de la méthode d'essai, les valeurs présentées ci-dessous dans uniquement un cas sur 20:

- esters et silicones de synthèse neufs: 6 % de la valeur moyenne;
- esters naturels neufs: 9 % de la valeur moyenne;
- huiles usagées: 12 % de la valeur moyenne.

NOTE Les valeurs de répétabilité pour les huiles neuves s'appliquent seulement lorsque le résultat est, de façon significative, supérieur à la limite de quantification établie à 0,014 mg KOH/g d'huile.

4.9.2 Reproductibilité

La différence entre deux résultats individuels et indépendants obtenus par des opérateurs différents travaillant dans des laboratoires différents sur un matériel d'essai identique dépasserait, à long terme, lors d'un fonctionnement normal et correct de la méthode d'essai, les valeurs présentées ci-dessous dans uniquement un cas sur 20.

- huiles neuves: 28 % de la valeur moyenne;
- huiles usagées: 35 % de la valeur moyenne.

NOTE Les limites de répétabilité et de reproductibilité ont été établies conformément à l'ISO 5725 pour les huiles usagées. Celles qui concernent l'huile neuve proviennent de l'ISO 6619.

4.10 Rapport

Le rapport d'essai doit comprendre au moins les informations suivantes:

- le type et l'identification du produit soumis à essai;
- une référence à la présente norme;
- le résultat de l'essai (voir 4.8) exprimé à 0,01 près en mg KOH/g d'huile;
- tout écart, après accord ou d'une autre façon, par rapport à la procédure spécifiée;
- la date de l'essai.

5 Méthode B: Titrage colorimétrique

5.1 Principe

La prise d'essai est dissoute dans un solvant spécifié, puis titrée par colorimétrie avec de l'hydroxyde de potassium alcoolique à une couleur spécifiée utilisant l'indicateur Bleu Alcalin 6B.

NOTE Le titrage colorimétrique peut ne pas convenir à des huiles fortement colorées.

5.2 Réactifs

5.2.1 Généralités

Seuls doivent être utilisés des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau dé-ionisée ou une eau de pureté équivalente.

5.2.2 Réactif titrant

Solution alcoolique normalisée d'hydroxyde de potassium (KOH) comprise entre 0,01 mol/l et 0,05 mol/l.

EXEMPLE Préparation d'hydroxyde de potassium à 0,01 mol/l dans du 2-propanol.

Ajouter 0,6 g d'hydroxyde de potassium à 1 000 ml $\pm$ 10 ml de 2-propanol. Faire bouillir doucement pendant 10 min pour obtenir la solution. Refroidir et boucher la fiole.

Laisser la solution dans un endroit sombre pendant 2 jours et ensuite filtrer le liquide surnageant au travers d'une membrane filtrante de 5 μ m. Stocker dans une bouteille adaptée de verre ambré.

La concentration de cette solution est d'approximativement 0,01 mol/l et doit être titrée comme décrit en 5.5.2.

Une solution commerciale alcoolique d'hydroxyde de potassium peut être utilisée, en la diluant si nécessaire à 0,01 mol/l avec du 2-propanol. Celle-ci doit être titrée comme décrit en 5.5.2.

Stocker et utiliser de telle manière que la solution soit protégée du dioxyde de carbone de l'atmosphère et telle qu'elle ne vienne pas en contact avec le bouchon, le caoutchouc ou la graisse saponifiable du robinet d'arrêt. La solution peut être protégée par du gaz inerte ou au moyen d'un tube de protection contenant un absorbant à base de chaux sodée.

NOTE 1 Pour les huiles présentant une acidité élevée qui peut prolonger la durée du titrage, il peut être utile de réaliser un essai préliminaire avec une solution titrée d'hydroxyde de potassium à 0,1 mol/l pour déterminer une concentration de solution titrée appropriée.

NOTE 2 Pour des essais périodiques sur un matériel en service, un titrage plus rapide peut être obtenu en utilisant de l'hydroxyde de potassium à 0,05 mol/l ou à 0,1 mol/l après accord entre le laboratoire et le propriétaire du matériel, bien que l'on puisse aboutir ainsi à une plus médiocre fidélité et à une plus faible limite de détection.

5.2.3 Solvant titrant

Le solvant titrant doit être

- 2-propanol (isopropanol; IPA), pur

5.2.4 Hydrogénophthalate de potassium, étalon primaire

Il convient de le sécher avant utilisation pendant 2 h à 105 °C.

5.2.5 Solution d'acide chlorhydrique normalisée

Une solution à 0,1 mol/l d'acide chlorhydrique dans l'eau dé-ionisée, préparée comme indiqué dans l'ISO 6619, peut être utilisée. D'autres acides peuvent être utilisés, à condition qu'ils soient certifiés par rapport à un étalon primaire.

5.2.6 Solution indicatrice de bleu alcalin 6B

Dissoudre 2 g $\pm$ 0,1 g de bleu alcalin 6B dans 100 ml de 2-propanol ou d'éthanol azéotropique contenant 1 ml de solution d'acide chlorhydrique. Après 24 h, effectuer le titrage pour vérifier si l'indicateur a été suffisamment sensibilisé. L'indicateur est satisfaisant si la couleur passe distinctement du bleu au rouge comparable à celle d'une solution à 10 % de nitrate de cobalt. Si la sensibilisation est insuffisante, répéter l'addition de solution d'acide chlorhydrique et vérifier de nouveau 24 h après. Continuer jusqu'à ce que la sensibilisation soit satisfaisante. Filtrer et stocker dans un flacon brun dans l'obscurité.

La solution de bleu alcalin du commerce peut être utilisée en variante si la concentration se situe dans la gamme comprise entre 0,05 % et 5 %. Si la concentration n'est pas de 2 %, il convient d'ajuster la quantité ajoutée au solvant de 5.5.3 et 5.5.4 pour conserver la même concentration ultime.